

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

6

(11)Publication number : 04-162048

(43)Date of publication of application : 05.06.1992

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
G03G 9/083
G03G 9/087

(21)Application number : 02-287156

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 26.10.1990

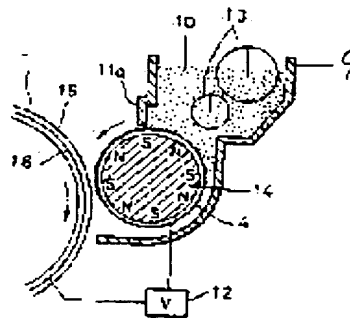
(72)Inventor : KUKIMOTO TSUTOMU
TOMIYAMA KOICHI
KATO MASAKICHI
YUSA HIROSHI
TSUCHIYA KIYOKO

(54) MAGNETIC DEVELOPER AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a magnetic developer excellent in fine line reproducibility and gradient by containing insulating magnetic toner and hydrophobic silica fine powder at least a specified property of bonding resin and magnetic body.

CONSTITUTION: In a magnetic developer, a hydrophobic silica fine powder body of 0.6 to 1.6 pts.wt. is mixed in an insulating magnetic toner of 100 pts.wt. It has a BET specific area of 1.8 to 3.5m²/g a frictional electrification characteristic of -20 to -35 μ C/g, a looseness apparent density of 0.40 to 0.52g/m³, and a true specific gravity of 1.45 to 1.8g/m³. A magnetic body is a spherical magnetic body of 0.1 to 0.35 μ m in average particle diameter containing more than 50% of spherical magnetic particles in which magnetic particle surface is formed substantially by curved surface, the insulating magnetic toner contains the spherical magnetic body of 70 to 120 parts by weight to bonding resin of 100 pts.wt., and the insulating magnetic toner has an average volumetric particle diameter of 4.5 to 6 μ m. A latent image is developed reversely by the one component-line magnetic developer 10 in a developing equipment 9 provided with a developing sleeve 4. Namely, alternately bias, pulse bias, and/or DC bias is applied to a clearance between a conductive base body 16 of a photosensitive drum 1 and the developing sleeve 4 by a bias application means 12.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-162048

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)6月5日

G 03 G 9/08
9/083
9/087

7144-2H G 03 G 9/08

3 7 5
1 0 1
3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全25頁)

⑭ 発明の名称 磁性現像剤及び画像形成方法

⑰ 特 願 平2-287156

⑱ 出 願 平2(1990)10月26日

⑲ 発 明 者	久 木 元 力	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑲ 発 明 者	富 山 晃 一	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑲ 発 明 者	加 藤 政 吉	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑲ 発 明 者	遊 佐 寛	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑲ 発 明 者	土 屋 清 子	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑲ 出 願 人	キヤノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
⑲ 代 理 人	弁理士 豊田 善雄	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

磁性現像剤及び画像形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 結着樹脂及び磁性体を少なくとも有する絶縁性磁性トナーと疎水性シリカ微粉体とを含有する磁性現像剤であり、

絶縁性磁性トナー100重量部当たり、0.6～1.6重量部の疎水性シリカ微粉体が混合されており、

磁性現像剤は、BET比表面積1.8～3.5 m²/gを有し、-20～-35 μc/gの摩擦帯電特性を有し、ゆるみ見掛け密度0.40～0.52 g/cm³を有し、真比重1.45～1.8 g/cm³を有し、

該磁性体は、磁性粒子表面が実質的に曲面で形成されている球状磁性粒子を50個数%以上含有する平均粒径0.1～0.35 μmの球状磁性体であり、

絶縁性磁性トナーは、結着樹脂100重量部当たり70～120重量部の球状磁性体を含有し、

絶縁性磁性トナーは、4.5 μm以上6 μm未満の体積平均粒径を有し、5 μm以下の粒径を有する磁性トナー粒子が17～60個数%含有され、6.35～10.08 μmの粒径を有する磁性トナー粒子が5～50個数%含有され、10.08 μm以上の粒径を有する磁性トナー粒子が5.0体積%以下で含有され、

5 μm以下の磁性トナー粒子群が下記式

$$\frac{N}{V} = -0.05N + k$$

[式中、Nは5 μm以下の粒径を有する磁性トナー粒子の個数%を示し、Vは5 μm以下の粒径を有する磁性トナー粒子の体積%を示し、kは4.6乃至6.7の正数を示す。但し、Nは17乃至60の正数を示す。]

を満足する粒度分布を有することを特徴とする磁性現像剤。

(2) 静電荷像を保持する静電像保持体と、磁性ト

ナーを表面に担持するトナー担持体とを現像部において一定の間隙を設けて配置し、該トナー担持体が導電性カーボン及びグラファイトを含有するフェノール樹脂膜で覆われた表面を有し、

該磁性トナーは少なくとも結着樹脂、磁性体を含有する絶縁性磁性トナーであり、該磁性体は表面が実質的に曲面で形成されている球状磁性粒子を50個数%以上含有する球状磁性体であり、該磁性トナーの帯電量は $-20 \sim -35 \mu\text{C/g}$ を有し、体積平均粒径 $4.5 \mu\text{m}$ 以上 $6 \mu\text{m}$ 未満を有し、 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒径を有する磁性トナー粒子が17～60個数%含有され、 $6.35 \sim 10.08 \mu\text{m}$ の粒径を有する磁性トナー粒子が5～50個数%含有され、 $10.08 \mu\text{m}$ 以上の粒径を有する磁性トナー粒子が5.0体積%以下で含有され、 $5 \mu\text{m}$ 以下の磁性トナー粒子群が下記式

$$\frac{N}{V} = -0.05N + k$$

〔式中、Nは $5 \mu\text{m}$ 以下の粒径を有する磁性ト

ナー粒子の個数%を示し、Vは $5 \mu\text{m}$ 以下の粒径を有する磁性トナー粒子の体積%を示し、kは4.5乃至6.7の正数を示す。但し、Nは17乃至60の正数を示す。〕

を満足する粒度分布を有し、

該磁性トナーをトナー担持体上に前記間隙よりも薄い厚さに規制して現像部に搬送し、

現像部において磁性トナーに交番電界をかけながら現像することとを特徴とする画像形成方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、球状磁性体を含有する磁性トナーと、疎水性シリカ微粉体とを少なくとも有する磁性現像剤及び、磁性トナーを使用する画像形成方法に関する。

本発明の磁性現像剤及び、画像形成方法は、電子写真用画像形成方法において、潜像画像が、単位画素により表現され、単位画素がオン・オフの2値もしくは有限の階調により表現される、デジタル潜像を反転現像方式で顕像化するために好ま

しく使用できる。

〔従来の技術〕

電子写真システムは、原稿画像に対し露光を行いその反射光を潜像担持体に露光し、潜像を得る方法が一般に行われている。この方式は、原稿反射光を直接画像信号とするため、電気的潜像の電位は連続的に変化する（以下アナログ潜像という）。

これに対し、最近原稿反射光を、電気信号に変換し、その信号を処理した後、それに基づき露光を行う方式が商品化されている。この方式は、アナログ潜像方式に較べ高倍率の拡大、縮小が容易にでき、画像信号をコンピューターに取り込んで、他の情報と合わせて出力できる。前記の如き多彩な用途が有る反面、画像信号をアナログのまま扱うと信号量が膨大になるため画素単位（以下ドットという）に画像を分割し、各画素毎に露光量を決めるデジタル処理が必要となる。

潜像がデジタル化された場合、アナログ潜像に較べ、ドットの1つ1つを正確に現像し得る現像

剤が必要となる。

デジタル潜像の現像の場合、アナログ潜像に較べ潜像形成時に於ける潜像の表面電位の偏差が大きく、現像剤搬送部と、感光ドラムの如き潜像担持体との間の電位差が小さい潜像部においても現像がおこなわれることが必要になる。

画像・非画像が1ドット毎に繰り返される様な画像に於いて特に現像剤の現像性が重要になる。故に、デジタル潜像システムにアナログ潜像用現像剤として開発された現像剤を流用した場合、特に上記画像・非画像が1ドット毎に繰り返される印字パターンに於いてドット毎の現像が不足し、ドットが小さくなったりあるいは全く現像されないといった現象がおこり、全体としては画像濃度が薄くなったり文字がかすれたりする傾向がある。この現象は現像剤帯電量が小さくなりやすい磁性体を含有した磁性トナーを有する現像剤（以下磁性現像剤という）に於いて顕著になる傾向がある。

これは、磁性現像剤では磁性体が磁性トナー粒

子表面に出ている部分があり、帯電に寄与できる表面が少なくなるためと考えられる。磁性体のトナー粒子表面における露光量は磁性トナー1個当りに含有される磁性体の量により変化するため、現像剤の帯電量の分布は他の現像剤に比べ広くなる。従って磁性現像剤をデジタル潜像システムに用いた場合には、摩擦帯電量の低い磁性トナー粒子の、現像器内における蓄積に起因した文字のかすれが起こりやすく、その改善が望まれている。

さらに近年、電子写真複写機の如き画像形成装置が広く普及するに従い、その用途も多種多様に広がり、その画像品質への要求も厳しくなっている。一般の書類の如き画像の複写では、微細な文字に至るまで、つぶれたり、とざれたりすることなく、極めて微細且つ忠実に再現することが求められている。特に、画像形成装置が有する感光体上の潜像が $100\mu\text{m}$ 以下の線画像の場合に、従来の現像剤では細線再現性が一般に悪く、線画像の鮮明さがいまだ充分ではない。最近、デ

ジタルな画像信号を使用している電子写真プリンターの如き画像形成装置では、潜像は一定単位のドットが集まって形成されており、ベタ部、ハーフトーン部およびライト部はドット密度をかえることによって表現されている。ところが、トナー画像において、ドットに忠実にトナー粒子がのらず、ドットからトナー粒子がはみ出した状態では、デジタル潜像の黒部と白部のドット密度の比に対応する階調性が得られないという問題点がある。さらに、画質を向上させるために、ドットサイズを小さくして解像度を向上させる場合には、微小なドットから形成される潜像の再現性がさらに困難になり、解像度及び階調性の悪い、シャープネスに欠けた画像となる傾向がある。

初期においては、良好な画質であるが、プリントアウトをつづけているうちに、画質が劣悪化してゆくことがある。この現象は、プリントアウトをつづけるうちに、現像されやすいトナー粒子のみが先に消費され、現像機中に、現像性の劣ったトナー粒子が蓄積し残留することによって起こる

と考えられる。

これまでに、画質をよくするという目的のために、いくつかの現像剤が提案されている。特開昭51-3244号公報では、粒度分布を規制して、画質の向上を意図した非磁性トナーが提案されている。該トナーにおいて、 $8\sim 12\mu\text{m}$ の粒径を有するトナーが主体であり、比較的粗く、この粒径では本発明者らの検討によると、潜像への均密なる「のり」は困難であり、かつ、 $5\mu\text{m}$ 以下が30個数%以下であり、 $20\mu\text{m}$ 以上が5個数%以下であるという特性から、粒度分布はブロードであるという点も均一性を低下させる傾向がある。このような粗めのトナー粒子であり、且つブロードな粒度分布を有するトナーを用いて、鮮明なる画像を形成するためには、トナー粒子を厚く重ねることによってトナー粒子間の間隙を埋めて見かけの画像濃度を上げる必要があり、所定の画像濃度を出すために、トナー消費量が増加するという問題点も有している。

特開昭54-72054号公報では、前者より

もシャープな分布を有する非磁性トナーが提案されているが、中間の重さの粒子の寸法が $8.5\sim 11.0\mu\text{m}$ と粗く、高解像性のトナーとしては、いまだ改良すべき余地を残している。

特開昭58-129437号公報では、平均粒径が $6\sim 10\mu\text{m}$ であり、最多粒子が $5\sim 8\mu\text{m}$ である非磁性トナーが提案されているが、 $5\mu\text{m}$ 以下の粒子が15個数%以下と少なく、鮮鋭さの欠けた画像が形成される傾向がある。

本発明者らの検討によれば、 $5\mu\text{m}$ 以下のトナー粒子が、潜像の輪郭を明確に再現し、且つ潜像全体への緻密なトナーの「のり」の主要なる機能をもつことが知見された。特に、感光体上の静電荷潜像においては電気力線の集中のため、輪郭たるエッジ部は内部より電界強度が高く、この部分に集まるトナー粒子の質により、画質の鮮鋭さが決まる。本発明者らの検討によれば $5\mu\text{m}$ 以下の粒子の量が画質の鮮鋭さの問題点の解決に有効であることが判明した。

米国特許4,299,900号明細書では、

20～35 μ mの磁性トナーを10～50重量%有する現像剤を使用するジャンピング現像法が提案されている。磁性トナーを摩擦帯電させ、スリーブ上にトナー層を均一に薄く塗布し、さらに現像剤の耐環境性を向上させるために適したトナー粒径の工夫がなされている。しかしながら、細線再現性、解像力、反転現像方式への適合性等のさらに厳しい要求に対応できる改良が求められている。

一方、一成分磁性トナーを用いた現像装置としては、たとえば特開昭57-66455号公報で提案された装置がある。該装置は、トナー担持体として、該表面を不定形粒子によるサンドブラスト処理により、特定の凹凸状態の凹凸粗面となしたものをを用いることにより、そのトナー担持体表面に一様均一なムラのない、長期に亘って常に、良好なトナーコート状態を維持する事が出来る現像装置である。その表面は、全域にわたって微細な無数の切り込み或いは突起がランダムな方向に構成されている態様のものである。

た。例えば、特開昭57-66443号公報や特開昭58-178380号公報のようにトナー担持体表面に離型性の良い樹脂被膜を形成したものが提案されている。しかし、これらはトナー担持体表面の汚染は防止できるが、前記のような粒径の小さいトナーを用いた際にはトナーの電荷が必要以上に高くなりすぎ、スリーブ表面に静電的に強く付着し、現像されにくくなるため、画像濃度の低下が生じる傾向がある。

以上の様に、微細な潜像を忠実に再現したトナー画像を安定に供給することが待望されている。

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は上述のごとき問題点を解決した磁性現像剤を提供するものである。

さらに、本発明の目的は、画像濃度が高く、細線再現性、階調性の優れた磁性現像剤を提供するものである。

さらに本発明の目的は、長時間使用した場合でも性能の変化のない磁性現像剤を提供するもので

しかしながら、かかる特定の表面状態を有するトナー担持体を用いる現像装置では前記のような粒径の小さいトナーを用いた際、トナーまたはトナー中の成分が、該表面に付着しやすく、そのため、トナー担持体表面への汚染が起こり、その結果、初期画像の濃度低下、更に耐久によってその汚染が進行した場合、トナー担持体の回転周期で、画像白ヌケが発生しやすい傾向がある。これは、回転ごとの周期でトナー中の成分が、トナー担持体表面の凸部の斜面及び凹部に付着する為、磁性トナー粒子の帯電不良が生じ、トナー層の電荷量が低下することによって生ずるものである。

一般に、磁性トナー中の成分は、結着樹脂、磁性体、帯電制御剤、離型剤等の材料から形成される。トナー担持体表面への汚染を防止する様に、材料の設計がなされるが、そのため、極めて材料の選択が制約されるのが現状である。

磁性トナー担持体への汚染を防止、あるいは、低減させる方法として各種の提案がなされてき

ある。

さらに本発明の目的は、環境変動に対して性能の変化のない磁性現像剤を提供するものである。

さらに本発明の目的は、転写性の優れた磁性現像剤を提供するものである。

さらに、本発明の目的は、少ない消費量で、高い画像濃度をえることの可能な磁性現像剤を提供するものである。

本発明の目的は、摩擦帯電量の大きい磁性現像剤を提供することにある。

本発明の目的は、細線再現性及び解像度の良好な、デジタル潜像の現像に好適に使用される磁性現像剤を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、デジタルな画像信号により潜像を形成し、該潜像を反転現像方式で現像する画像形成装置においても、解像性、階調性、細線再現性に優れたトナー画像を形成し得る磁性現像剤を提供するものである。

本発明の目的は、感光体表面を損傷しにくい磁性現像剤を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、有機光導電体ドラムの如き潜像担持体表面に融着しにくい磁性現像剤を提供することにある。

本発明の目的は、上述のごとき現像方式において、磁性トナーをトナー担持体上に均一にトナーコートさせること及び磁性トナー及び／又は磁性トナー中の成分によるトナー担持体表面への汚染を防止または低減させることを、長期にわたり維持し得る画像形成方法及び画像形成装置を提供するものである。

更に本発明の目的は、画像濃度が高く、細線再現性に優れ、カブリがなく鮮明な高画質のトナー画像が長期にわたって得られる画像形成方法及び画像形成装置を提供するものである。

更に本発明の目的は、環境変動に対して性能の变化のない画像形成方法及び画像形成装置を提供するものである。

〔課題を解決するための手段及び作用〕

本発明は、結着樹脂及び磁性体を少なくとも含有する絶縁性磁性トナー及び疎水性シリカ微粉体を

含有する磁性現像剤であり、

絶縁性磁性トナー100重量部当たり、0.6～1.6重量部の疎水性シリカ微粉体が混合されており、

磁性現像剤は、BET比表面積1.8～3.5 m²/gを有し、-20～-35 μc/gの摩擦帯電特性を有し、ゆるみ見掛け密度0.40～0.52 g/cm³を有し、真比重1.45～1.8 g/cm³を有し、

該磁性体は、磁性粒子表面が実質的に曲面で形成されている球状磁性粒子を50個数%以上含有する平均粒径0.1～0.35 μmの球状磁性体であり、

絶縁性磁性トナーは、結着樹脂100重量部当たり70～120重量部の球状磁性体を含有し、

絶縁性磁性トナーは、4.5 μm以上6 μm未満の体積平均粒径を有し、5 μm以下の粒径を有する磁性トナー粒子が17～60個数%含有され、6.35～10.08 μmの粒径を有する磁性トナー粒子が5～50個数%含有され、

10.08 μm以上の粒径を有する磁性トナー粒子が5.0体積%以下で含有され、

5 μm以下の磁性トナー粒子群が下記式

$$\frac{N}{V} = 0.05 - N + k$$

〔式中、Nは5 μm以下の粒径を有する磁性トナー粒子の個数%を示し、Vは5 μm以下の粒径を有する磁性トナー粒子の体積%を示し、kは4.6乃至6.7の正数を示す。但し、Nは17乃至60の正数を示す。〕

を満足する粒度分布を有することを特徴とする磁性現像剤に関する。

さらに、本発明は、静電荷像を保持する静電像保持体と、磁性トナーを表面に担持するトナー担持体とを現像部において一定の間隙を設けて配置し、該トナー担持体が導電性カーボン及びグラファイトを含有するフェノール樹脂膜で覆われた表面を有し、

該磁性トナーは少なくとも結着樹脂、磁性体を含有する絶縁性磁性トナーであり、該磁性体は表

面が実質的に曲面で形成されている球状磁性粒子を50個数%以上含有する球状磁性体であり、該磁性トナーの帯電量は-20～-35 μc/gを有し、体積平均粒径が4.5 μm以上6 μm未満を有し、5 μm以下の粒径を有する磁性トナー粒子が17～60個数%含有され、6.35～10.08 μmの粒径を有する磁性トナー粒子が5～50個数%含有され、10.08 μm以上の粒径を有する磁性トナー粒子が5.0体積%以下で含有され、5 μm以下の磁性トナー粒子群が下記式

$$\frac{N}{V} = 0.05 N + k$$

〔式中、Nは5 μm以下の粒径を有する磁性トナー粒子の個数%を示し、Vは5 μm以下の粒径を有する磁性トナー粒子の体積%を示し、kは4.6乃至6.7の正数を示す。但し、Nは17～60の正数を示す。〕

を満足する粒度分布を有し、

該磁性トナーをトナー担持体上に前記間隙より

も薄い厚さに規制して現像部に搬送し、現像部において磁性トナーに交電界をかけながら現像する画像形成方法に関する。

本発明の磁性現像剤を成する各成分について、以下に説明する。

磁性体をより均一に結着樹脂に分散することが、磁性現像剤の帯電分布を狭くするための1つの解決手段として挙げられる。

均一に分散する方法としては、磁性体にチタンカップリング剤の如き処理剤で表面処理をして磁性体の表面を親油性に改質する方法が知られている。しかしながら処理剤が高価であり、表面処理工程が複雑であるためコスト的に高くなり好ましくない。

本発明者らの検討の結果、球状磁性体は従来の立方晶の磁性体よりも樹脂への分散性がより促進される事が確認された。

本発明で使用する球状磁性体は、磁性粒子表面が曲面で形成されている磁性粒子を50個数%以上（好ましくは、70個数%以上、さらに好ま

しくは80個数%）含有している。磁性粒子表面が平面から形成され、端部が角ばっている通常の立方晶系の磁性体等が球状磁性体に含有されている場合でもその含有量は、50個数%未満、好ましくは20個数%以下であることが必要である。

さらに、球状磁性体は、一次平均粒径0.1～0.35 μ mを有するものが好ましく使用される。本発明において、球状磁性体の平均粒径は、試料を走査型電子顕微鏡で拡大写真にとり、ランダムに100個乃至200個の粒子の長径値を測定し、その平均値を算出することにより求められる。好ましくは、本発明に係る磁性トナーに使用される球状磁性体は1.2～2.5g/cm³、さらに好ましくは1.5～2.0g/cm³の固め見掛け密度を有し、且つ5～30mL/100g、好ましくは10～25mL/100g、さらに好ましくは12～17mL/100gのアマニ油吸油量を有する。

本発明において、磁性体の固め見掛け密度

（バックバルク密度）は、細川ミクロン（株）製のパウダーテスター及び該パウダーテスターに付属している容器を使用して、該パウダーテスターの取扱説明書の手順に従って測定した値をいう。

本発明において、磁性体のアマニ油吸油量はJIS K 5101-1978（顔料試験方法）に記載されている方法に従って測定された値をいう。

立方晶のマグネタイト粒子からなる従来の磁性体は、固め見掛け密度が0.6g/cm³未満であり、通常は0.3～0.5g/cm³の範囲にある。

球状のマグネタイト粒子からなる従来の磁性体は、固め見掛け密度が1.0g/cm³未満であり、通常は0.7～0.9g/cm³の範囲にある。

固め見掛け密度が0.6g/cm³未満の、立方晶のマグネタイト粒子からなる従来の磁性体を使用した磁性トナーは、トナー粒子中またはト

ナー粒子間における磁性粒子の分散均一性がいまだ不十分であり、デジタル潜像を現像した際にトナー画像がカスレる場合がある。第10図に示すチェッカー模様を示す原画像のデジタル潜像を従来の立方晶を示す磁性体を含有する磁性トナーで現像した場合、黒色画像部が部分的に欠落する傾向があり、解像性の如き現像特性にいまだ改良すべき点がある。立方晶を示すマグネタイト粒子からなる磁性体を、解砕処理してマグネタイト粒子の凝集体を解砕した場合、処理された磁性体の固め見掛け密度は大きくなり、処理された磁性体を含有する磁性トナーは現像特性が未処理の磁性体を含有する磁性トナーと比較して、向上しているが、いまだ不十分である。さらに、立方晶の結晶の如く粒子中に、平坦な部分を有する粉体は、解砕処理の際、粒子同志の平面で密着が起こり、その密着を引き離すためには、曲面の場合に較べ高いエネルギーを必要とする。立方晶系の磁性粒子は先鋭なエッジ部が存在し、先端部が応力で破壊されやすい。したがって、立方晶系磁性体の凝

集を解砕処理する場合、相当量の摩砕微粉が生成し、処理後の磁性体は当初求めていた特性(BET比表面積等)が変化してしまう。

解砕処理をしていない、球状のマグネタイト粒子からなる磁性体は、立方晶系の磁性体と比較して結着樹脂への分散性は向上している。未解砕処理の球状磁性体は、解砕処理することにより、固め見掛け密度が大きくなり、樹脂への分散性がより向上する。

本発明においては、 $1.2 \sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ の固め見掛け密度を有する球状磁性体を使用することが好ましく、固め見掛け密度の該値は、通常の未処理の立方晶系の磁性体、解砕処理を受けた立方晶系の磁性体及び未処理の球状磁性値が満足し得ない程度に大きな値である。本発明で好ましく使用される特定な球状磁性体は、 0.7 g/cm^3 以上乃至 1.0 g/cm^3 未満の固め見掛け密度及び $10 \sim 35 \text{ ml/g}$ のアマニ油吸油量を有する球状磁性体を解砕処理することにより調製することができる。球状磁性体を解砕処理

するために使用される手段として、粉体を解砕するための高速回転子を具備している機械式粉砕機、及び、粉体を分散または解砕するための加重ローラを具備している加圧分散機が例示される。

機械式粉砕機を使用して磁性粒子の凝集体を解砕処理する場合には、回転子による衝撃力磁性粒子の1次粒子にも過度に加わりやすく、1次粒子そのものが破壊されて、磁性粒子の微粉体が生成しやすい。そのため、機械式粉砕機で解砕処理された磁性体をトナーの原料とした場合、磁性粒子の微粉体の存在により、トナーの摩擦帯電特性が劣化する。したがって、トナーの摩擦帯電量の低下による、トナー画像濃度の低下が発生しやすい。

これに対し、フレッドミルの如き加重ローラを具備している加圧分散機が球状磁性粒子の凝集体の解砕処理の効率及び微粉状磁性粒子の生成の抑制という点で好ましい。

磁性体のタップ密度及び吸油量は、磁性粒子の

形状、磁性体の表面状態及び磁性粒子の凝集体の存在量を間接的に示していると解することができる。磁性体の固め見掛け密度が 1.2 g/cm^3 未満の場合には、磁性体中に立方晶の形状の磁性粒子が多量に存在しているか、または、磁性粒子の凝集体が多量存在していて、磁性体の解砕処理が実質的に不充分であることを示している。したがって、固め見掛け密度が 1.2 g/cm^3 未満の磁性体を使用した場合には、磁性体が結着樹脂へ均一に分散しにくく、磁性体の不均一分散によるトナー画像のカスレ、トナーの解像力の低下及びトナー粒子による感光体表面の損傷が発生しやすい。

磁性体のタップ密度が 2.5 g/cm^3 を超える場合、磁性粒子の凝集体の解砕が過度におこなわれて、加圧による磁性粒子相互の固着が発生し、磁性体のペレットが生成し、結果として、不均一な磁性トナー粒子が生成する傾向がある。

磁性体の吸油量の値が上限及び下限を逸脱した場合も、固め見掛け密度の場合と同様の現象が生

じやすい。

本発明者らの研究によれば、立方晶の磁性体の場合、磁性粒子の凝集体の解砕処理後のBET比表面積の値は、処理前のBET比表面積の値と比較して10%以上増大することが知見されている。このことは、解砕処理によって磁性粒子の微粉体が多量に生成していると解される。これに対し、球状磁性体の場合、処理後のBET比表面積の値は、処理前のBET比表面積の値と実質的に同等か、または数%減少することが知見されている。したがって、磁性粒子の形状に関して、解砕処理前と処理後の磁性体のBET比表面積の変化を観察することによって、磁性粒子の形状が立方晶系か球状であるか否かを判定することが可能である。具体的には、解砕処理によって磁性体の固め見掛け密度を約30%大きくした時点における、磁性体のBET比表面積の値が処理前のBET比表面積の値と比較して実質的に同等または減少している場合、該磁性体の形状は、球状であるとみなすことができる。本発明において、電

子顕微鏡写真による磁性体の一次粒径が0.1～0.35 μ mの範囲にあり、かつ、チッ素ガス吸着方式によるBET比表面積が6.0～8.0m²/gである磁性体の場合、特に好ましい。

さらに、本発明に係る球状磁性体は、10,000エルステッドの磁界下において60～90emu/gの飽和磁化(σ_s)、3～9emu/gの残留磁化(σ_r)、40～80(好ましくは50～70)エルステッドの保持力(H_c)及び又は σ_r/σ_s の値が0.04～0.10を有していることが、スリーブ上における磁性トナーの搬送性及びデジタル潜像を磁界の存在下で現像する現像法において好ましい。磁性体の保磁力を40～80エルステッドにすることは、従来の立方晶系の磁性体では極めて困難であり、磁性体の形状を間接的に規定していると解することができる。

磁性体の磁気的特性は、例えば東英工業株式会社製のVSM P-1によって測定された値をいう。

る。この絶縁性磁性トナーは、トナーに含有されている球状磁性体及び外添されている疎水性シリカ微粉体との相乗的な効果によってデジタル潜像の解像力に特に優れ、さらに画像濃度の点でも優れている。

本発明に係る磁性トナーにおいて、このような効果が得られる理由は、必ずしも明確でないが、以下のように推定される。

本発明の磁性トナーにおいては、5 μ m以下の粒径の磁性トナー粒子が17～60個数%であることが一つの特徴である。従来、磁性トナーにおいては5 μ m以下の磁性トナー粒子は、帯電量コントロールが困難であったり、磁性トナーの流動性を損ない、また、トナー飛散して機械を汚す成分として、さらに、画像のかぶりを生ずる成分として、積極的に減少することが必要であると考えられていた。

しかしながら、本発明者らの検討によれば、5 μ m以下の磁性トナー粒子が高品質な画質を形成するための必須の成分であることが判明し

本発明に係る磁性トナーは、摩擦電荷を有するために実質的に電気絶縁性である。具体的には、3.0Kg/cm²の加圧下において、100Vの電圧を印加したときの抵抗値が10¹⁴ Ω ・cm以上を有していることが好ましい。本発明に係る球状磁性体は、結着樹脂100重量部に対して70～120重量部(好ましくは80～110重量部)含有されている。70重量部未満では、スリーブの如き現像剤担持体上における磁性トナーの搬送性が不足しやすい。120重量部を超える場合では、磁性トナーの絶縁性及び熱定着性が低下する傾向がある。

本発明に係る球状磁性体は、硫酸第一鉄を原料とする湿式法によって生成されることが好ましく、マンガンまたは亜鉛の如き2価金属化合物を0.1～10重量%含有しているマグネタイトまたはフェライトから形成されていることが好ましい。

本発明の磁性現像剤において、前述の如き特定な粒度分布を有する絶縁性磁性トナーが使用され

た。

例えば、0.5 μ m～30 μ mにわたる粒度分布を有する磁性トナーを用いて、感光体上の表面電位を変化し、多数のトナー粒子が現像され易い大きな現像電位コントラストから、ハーフトーンへ、さらに、ごくわずかのトナー粒子しか現像されない小さな現像電位コントラストまで、感光体上の表面電位を変化させた潜像を現像し、感光体上の現像されたトナー粒子を集め、トナーの粒度分布を測定したところ、8 μ m以下の磁性トナー粒子が多く、特に5 μ m以下の磁性トナー粒子が多いことが判明した。現像にもっとも適した5 μ m以下の粒径の磁性トナー粒子が感光体の潜像の現像に円滑に供給される場合に潜像に忠実であり、潜像からはみ出すことなく、再現性の優れた画像がえられるものである。この現像は、デジタル潜像の反転現像の場合も、同様であった。

本発明に係る磁性トナーにおいては、6.35～10.08 μ mの範囲の粒子が5～50個数%であることが一つの特徴である。これは、前述の

ごとく、 $5\mu\text{m}$ 以下の粒径の磁性トナー粒子の存在の必要性和関係があり、 $5\mu\text{m}$ 以下の粒径の磁性トナー粒子は、潜像を厳密に覆い、忠実に再現する能力を有するが、潜像自身において、その周囲のエッジ部の電界強度が中央部よりも高く、そのため、潜像内部がエッジ部より、トナー粒子ののりがうすくなり、画像濃度が薄く見えることがある。特に、 $5\mu\text{m}$ 以下の磁性トナー粒子は、その傾向が強い。しかしながら、本発明者らは、 $6.35\sim 10.08\mu\text{m}$ の範囲のトナー粒子を5個数%～50個数%含有させることによって、この問題を解決し、さらに鮮明にできることを知見した。 $6.35\sim 10.08\mu\text{m}$ の粒径の範囲のトナー粒子が $5\mu\text{m}$ 以下の粒径の磁性トナー粒子に対して、適度にコントロールされた帯電量をもつためと考えられるが、潜像のエッジ部より電界強度の小さい内側に供給されて、エッジ部に対する内側のトナー粒子ののりの少なさを補って、均一なる現像画像が形成され、その結果、高い濃度で解像性及び階調性の優れたシャープな画像が

提供されるものである。

さらに、 $5\mu\text{m}$ 以下の粒径の粒子について、その個数% (N) と体積% (V) との間に、 $N/V = -0.05N + k$ (但し、 $4.6 \leq k \leq 6.7$; $17 \leq N \leq 60$) なる関係を本発明の磁性トナーが満足していることも特徴の一つである。第11図にこの範囲を示すが、他の特徴と共に、この範囲を満足する粒度分布の本発明に係る磁性トナーを含有する磁性現像剤は微小スポットから形成されるデジタル潜像に対して優れた現像性を達成しうる。

本発明者らは、 $5\mu\text{m}$ 以下の粒度分布の状態を検討する中で、上記式で示すような最も目的を達成するに適した微粉の存在状態があることを知見した。ある N の値に対して N/V が大きいということは、 $5\mu\text{m}$ 以下の粒子まで広く含んでいることを示しており、 N/V が小さいということは、 $5\mu\text{m}$ 付近の粒子の存在率が高く、それ以下の粒径の粒子が少ないことを示していると解され、 N/V の値が $1.6\sim 5.85$ の範囲内にあり、

且つ N が $17\sim 60$ の範囲にあり、且つ上記関係をさらに満足する場合に、良好な細線再現性及び高解像性が達成される。

$10.08\mu\text{m}$ 以上の粒径の磁性トナー粒子については、 5.0 体積%以下にし、できるだけ少ないことが好ましい。

本発明の磁性現像剤は従来の問題点を解決し、最近の厳しい高画質への要求にも耐えることを可能としたものである。

本発明の構成について、さらに詳しく説明をする。

$5\mu\text{m}$ 以下の粒径の磁性トナー粒子が全粒子数の $17\sim 60$ 個数%であることが良く、好ましくは $25\sim 60$ 個数%が良く、さらに好ましくは $30\sim 60$ 個数%が良い。 $5\mu\text{m}$ 以下の粒径の磁性トナー粒子が 17 個数%未満であると、高画質に有効な磁性トナー粒子が少なく、特に、プリントアウトをつづけることによってトナーが使われるに従い、有効な磁性トナー粒子成分が減少して、本発明で示すところの磁性トナーの粒度分布

が変化し、画質がしだいに低下してくる。 60 個数%を超える場合は、磁性トナー粒子相互の凝集状態が生じやすく、本来の粒径以上のトナー塊となるため、荒れた画質となり、解像性を低下させ、または潜像のエッジ部と内部との濃度差が大きくなり、中ぬけ気味の画像となりやすい。

$6.35\sim 10.08\mu\text{m}$ の範囲の粒子が $5\sim 50$ 個数%以下であることが良く、好ましくは $8\sim 40$ 個数%が良い。 50 個数%より多いと、画質が悪化すると共に、必要以上の現像(すなわち、トナーののりすぎ)が起こり、細線再現性が低下し、トナー消費量の増大をまねく。一方、 5 個数%未満であると、高画像濃度が得られにくくなる。 $5\mu\text{m}$ 以下の粒径の磁性トナー粒子群の個数% ($N\%$)、体積% ($V\%$) の間に、 $N/V = -0.05N + k$ なる関係があり、 $4.6 \leq k \leq 6.7$ の範囲の正数を示す。好ましくは $4.6 \leq k \leq 6.2$ 、さらに好ましくは $4.6 \leq k \leq 5.7$ である。先に示したように、 $17 \leq N \leq 60$ 、好ましくは $25 \leq N \leq 60$ 、さらに好まし

くは $30 \leq N \leq 60$ である。

$k < 4.6$ では、 $5.0 \mu\text{m}$ より小さな粒径の磁性トナー粒子数が少なく、画像濃度、解像性、鮮鋭さで劣ったものとなる。従来、不要と考えがちであった微細な磁性トナー粒子の適度な存在が、現像において、トナーの最密充填化を果たし、粗れのない均一な画像を形成するのに貢献する。特に細線及び画像の輪郭部を均一に埋めることにより、視覚的にも鮮鋭さをより助長するものである。

$k < 4.6$ では、この粒度分布の粒子の不足に起因して、これらの特性の点で劣ったものとなる。

別の面からは、生産上も、 $k < 4.6$ の条件を満足するには分級等によって、多量の微粉をカットする必要がある、収率及びトナーコストの点でも不利なものとなる。 $k > 8.7$ では、必要以上の微粉の存在によって、くり返しプリントアウトをつづけるうちに、画像濃度が低下する傾向がある。このような現象は、必要以上の荷電をもった過

剰の微粉磁性トナー粒子が現像スリーブ上に静電的に付着して、正常な磁性トナーの現像スリーブへの担持および荷電付与を阻害することによって発生すると考えられる。

$10.08 \mu\text{m}$ 以上の粒径の磁性トナー粒子が 5.0 体積%以下であることが良く、さらに好ましくは 3.0 体積%以下である。 5.0 体積%より多いと、細線再現における妨げになる。

磁性トナーの体積平均径は $4.5 \mu\text{m}$ 以上 $6 \mu\text{m}$ 未満であり、この値は先にのべた各構成要素と切りはなして考えることはできないものである。

体積平均粒径 $4.5 \mu\text{m}$ 未満では、感光体表面へのトナー粒子の付着力が増大しクリーニング不良を生じやすい。

(以下余白)

トナーの粒度分布は種々の方法によって測定できるが、本発明においてはコールターカウンターを用いて行った。

測定装置としてはコールターカウンター T A - II 型 (コールター社製) を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス (日科機製) 及び C X - 1 パーソナルコンピュータ (キャノン製) を接続し、電解液は 1 級塩化ナトリウムを用いて $1\% \text{NaCl}$ 水溶液を調製する。測定法としては前記電解水溶液 $100 \sim 150 \text{ml}$ 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を $0.1 \sim 5 \text{ml}$ 加え、さらに測定試料を $2 \sim 20 \text{mg}$ (粒子数として約 3 万～約 30 万個) 加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約 $1 \sim 3$ 分間分散処理を行い、前記コールターカウンター T A - II 型により、アパチャーとして $100 \mu\text{A}$ アパチャーを用いて、個数を基準として $2 \sim 40 \mu$ の粒子の粒度分布を測定して、それから本発明に係るところの値を求めた。

本発明に係る磁性トナーを有する現像剤 (実質的に、磁性トナーの真密度である) の真密度は $1.45 \sim 1.8 \text{g/cm}^3$ である。好ましくは $1.55 \sim 1.75 \text{g/cm}^3$ である。この範囲において、本発明の特定の粒度分布を有する磁性トナーは、磁界存在下の反転現像方式において、高画質および耐久安定性という点で効果を発揮する。磁性トナーの真密度が 1.45 より小さいと、磁性トナー粒子そのものの重さが軽すぎて反転現像においてかぶりおよびトナー粒子ののりすぎによる細線のつぶれ、飛びちり、解像力の悪化が発生しやすくなる。磁性トナーの真密度 1.8 より大きいと画像濃度がうすく、細線のとぎれなど鮮鋭さの欠けた画像となり、相対的に磁気力も大きくなるため、トナーの穂も長くなったり分枝状になったりしやすく、この場合、デジタル潜像を現像したとき画質を乱し、粗れた画像となりやすい。

磁性トナー及び現像剤真密度の測定は、いくつかの方法で行うことができるが、本願では、微粉

体を測定する場合、正確かつ簡便な方法として次の方法を採用した。

ステンレス製の内径10mm、長さ約5cmのシリンダーと、その中に密着挿入できる外径約10mm、高さ5mmの円盤(A)と、外径約10mm、長さ約8cmのピストン(B)を用意する。シリンダーの底に円盤(A)を入れ、次いで測定サンプル約1gを入れ、ピストン(B)を静かに押し込む。これに油圧プレスによって400Kg/cm²の力を加え、5分間圧縮したものをとり出す。この圧縮サンプルの重さを秤量(wg)レマイクロメーターで圧縮サンプルの直径(Dcm)、高さ(Lcm)を測定し、次式によって真密度を計算する。

$$\text{真密度 (g/cm}^3\text{)} = \frac{W}{\pi \times \left(\frac{D}{2}\right)^2 \times L}$$

さらに良好な現像特性を得るために、本発明の磁性トナーは、残留磁化 σ_r が1~5emu/g、好ましくは2~4.5emu/gであり、飽

和磁化 σ_s が15~50emu/g、好ましくは20~40emu/gであり、抗磁力 H_c が20~100エルステッド、より好ましくは40~100エルステッドさらに好ましくは40~70エルステッドの磁気特性を満足することが好ましい。

磁気特性の測定は、1000エルステッドの測定磁場でおこなう。

本発明に係る磁性トナーに使用される結着樹脂としては、オイルを塗布する装置を有する加熱加圧ローラ定着装置を使用する場合には、下記トナー用結着樹脂の使用が可能である。

例えば、ポリスチレン；ポリ- β -クロロスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレンの置換体の単重合体；スチレン- β -クロロスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- α -クロロメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリ

ロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプロピレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニール、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラル、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂などが使用できる。

オイルを殆ど塗布しない加熱加圧ローラ定着方式においては、トナー像支持体部材上のトナー像の一部がローラに転移する（いわゆるオフセット現象）現象、及びトナー像支持部材に対するトナーの密着性が重要な問題である。より少ない熱エネルギーで定着するトナーは、保存中もしくは

現像器中でブロッキングもしくはケーキングしやすい性質があるので、同時にこれらの問題も考慮しなければならない。これらの現象にはトナー中の結着樹脂の物性が最も大きく関与しているが、本発明者らの研究によれば、トナー中の磁性体の含有量を減らすと、定着時にトナー像支持部材に対するトナーの密着性は良くなるが、オフセットが起こり易くなり、ブロッキングもしくはケーキングも生じ易くなる。それゆえ、本発明においてオイルを殆ど塗布しない加熱加圧ローラ定着方式を用いる時には、結着樹脂の選択がより重要である。好ましい結着物質としては、架橋されたスチレン系共重合体もしくは架橋されたポリエステルがある。

スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチ

ル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリニトリル、アクリルアミドのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルのような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルのようなビニルエステル類；エチレン、プロピレン、ブチレンのようなエチレン系オレフィン類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンのようなビニルケトン類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルのようなビニルエーテル類；の如きビニル単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。

架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられる。例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンのような芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリ

レート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンの如きジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物が挙げられる。これらは単独もしくは混合物として用いられる。

モノマー100重量部に対して、架橋剤は、0.1～5重量部、さらに好ましくは、0.1～2重量部用いるのが良い。

加圧定着方式を用いる場合には、圧力定着トナー用結着樹脂の使用が可能である。例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチレン、ポリウレタンエラストマー、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、線状熱可塑性ポリエステル、パラフィンなどがある。

本発明の磁性トナーには、荷電制御剤をトナー粒子に配合（内添）、またはトナー粒子と混合

（外添）して用いることが好ましい。荷電制御剤によって、現像システムに応じた最適の荷電量コントロールが可能となり、特に本発明では粒度分布と荷電とのバランスをさらに安定したものとすることが可能であり、荷電制御剤を用いることで先の述べたところの粒径範囲毎による高面質化のための機能分離および相互補完性をより明確にすることができる。

本発明に用いることのできる負荷電性制御剤としては、例えば、モノアゾ染料の金属錯体または塩；サリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸またはナフトエ酸の金属錯体または塩が好ましく用いられる。

上述した荷電制御剤（結着樹脂としての作用を有しないもの）は、微粒子状として用いることが好ましい。この場合、この荷電制御剤の個数平均粒径は、具体的には4 μ m以下（更には3 μ m以下）が好ましい。

トナーに内添する際、このような荷電制御剤は、結着樹脂100重量部に対して0.1～

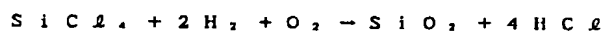
10重量部（更には0.1～5重量部）用いることが好ましい。

本発明の磁性現像剤は疎水性シリカ微粉体を有している。本発明の特徴とするような粒度分布を有する磁性トナーでは、比表面積が従来のトナーより大きくなる。摩擦帯電のために磁性トナー粒子と、内部に磁界発生手段を有した円筒状の導電性スリーブ表面と接触せしめた場合、従来の磁性トナーよりトナー粒子表面とスリーブとの接触回数は増大し、トナー粒子の摩耗やスリーブ表面の汚染が発生しやすくなる。本発明に係る磁性トナーと、シリカ微粉体を組み合わせるとトナー粒子とスリーブ表面の間にシリカ微粉体が介在することで摩耗は著しく軽減される。これによって、磁性トナーおよびスリーブの長寿命化がはかれると共に、安定した帯電性も維持することができ、長期の使用にもより優れた磁性トナーを有する現像剤とすることが可能である。さらに、本発明で主要な役割をする5 μ m以下の粒径を有する磁性トナー粒子は、シリカ微粉体の存在で、より効果を

発揮し、高画質な画像を安定して提供することができる。

シリカ微粉体としては、乾式法及び湿式法で製造したシリカ微粉体をいずれも使用できるが、耐フィルミング性、耐久性の点からは乾式法によるシリカ微粉体を用いることが好ましい。

ここで言う乾式法とは、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成するシリカ微粉体の製造法である。例えば四塩化ケイ素ガスの酸素水素中における熱分解酸化反応を利用する方法で、基礎となる反応式は次の様なものである。



この製造工程において例えば、塩化アルミニウム又は、塩化チタンの如き他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いる事によってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得る事も可能である。本発明において、それらも包含される。

本発明に用いられる、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された市販のシリカ微粉体

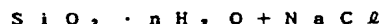
D - C Fine Silica

(ダウコーニング Co. 社)

Fransol

(Fransil 社)

一方、本発明に用いられるシリカ微粉体を湿式法で製造する方法は、従来公知である種々の方法が適用できる。例えば、ケイ酸ナトリウムの酸による分解があり、反応式で下記に示す。



その他、ケイ酸ナトリウムのアンモニウム塩類またはアルカリ塩類による分解、ケイ酸ナトリウムよりアルカリ土類金属ケイ酸塩を生成せしめた後、酸で分解しケイ酸とする方法、ケイ酸ナトリウム溶液をイオン交換樹脂によりケイ酸とする方法、天然ケイ酸またはケイ酸塩を利用する方法などがある。

ここでいうシリカ微粉体には、無水二酸化ケイ素（シリカ）、その他、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸マグネ

としては、例えば、以下の様な商品名で市販されているものがある。

AEROSIL	130
(日本アエロジル社)	200
	300
	380
	OX50
	TT600
	MOX80
	MOX170
	COKB4
Ca-O-SiL	M-5
(CABOTO Co. 社)	MS-7
	MS-75
	HS-5
	EH-5
Wacker HDK N 20	V15
(WACKER-CHEMIE GMBH 社)	N20E
	T30
	T40

シウム、ケイ酸亜鉛などのケイ酸塩がある。

上記シリカ微粉体のうちで、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が70～300m²/gの範囲内のものが良好な結果を与える。磁性トナー100重量部に対してシリカ微粉体0.6～1.6重量部、好ましくは0.7～1.4重量部使用するのが良い。

疎水性シリカ微粉体としては、トナーの負帯電性を安定させるためには、負帯電性の疎水性シリカ微粉体が好ましい。

本発明に用いる疎水性シリカ微粉体はトリボ電荷量が-100μc/g乃至-300μc/gを有するものが好ましく使用される。トリボ電荷量が-100μc/gに満たないものは、現像剤自体のトリボ電荷量を低下せしめ、湿度特性が低下する。-300μc/gを超えるものを用いると現像剤担持体メモリーを促進させ、シリカ自体が劣化することによる影響を受け易くなり、耐久特性に支障をきたす。BET比表面積300m²/gより細かいものは現像剤への添加効果が少な

く、 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ よりあらいものは遊離物としての存在確率が大きく、シリカの偏積（トナーにおけるシリカ分散の不均一性）や凝集物による黒ボチの発生原因となりやすい。

負帯電性のシリカ微粉体のトリボ値は次の方法で測定される。23、5℃、60%RHの環境下に1晩放置されたシリカ微粉体0.2gと200～300メッシュに主体粒度を持つ、樹脂で被覆されていないキャリアー鉄粉（例えば、日本鉄粉社製EFV200/300）9.8gとを前記環境下で精秤し、およそ50ccの容積を持つポリエチレン製ふた付広口びん中で十分に（手で持って上下におよそ50回約20秒間振とうする）混合する。

次に第7図に示す様に底に400メッシュのスクリーン33のある金属製の測定容器32に混合物約0.5gを入れ金属製のフタ34をする。このときの測定容器32全体の重量を秤り W_1 （g）とする。次に、吸引機31（測定容器32と接する部分は少なくとも絶縁体）において、吸

引口37から吸引し風量調節弁36を調整して真空計35の圧力を250mmHgとする。この状態で充分吸引を行いシリカを吸引除去する。このときの電位計39の電位をV（ボルト）とする。ここで38はコンデンサーであり容量をC（ μF ）とする。吸引後の測定容器全体の重量を秤り W_2 （g）とする。このシリカのトリボ電荷量（ $\mu\text{C}/\text{g}$ ）は下式の如く計算される。

$$\text{トリボ電荷量} = \frac{C V}{W_1 - W_2}$$

本発明に用いられるシリカ微粉体は、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法またはヒュームドシリカと称される乾式シリカ及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両方が使用可能である。表面及び内部にあるシラノール基が少なく、製造残渣のない乾式シリカの方が好ましい。

疎水化処理するには、シリカ微粉体と反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物などで化学的に処理することによって付与される。好ましい方

法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された乾式シリカ微粉体をシランカップリング剤で処理した後、あるいはシランカップリング剤で処理すると同時にシリコンオイルまたはシリコンワニスの如き有機ケイ素化合物で処理する。

疎水化処理に使用されるシランカップリング剤としては、例えばヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフエニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブロムメチルジメチルクロロシラン、 α -クロロエチルトリクロロシラン、 β -クロロエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフエニルジ

エトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサンが挙げられる。

有機ケイ素化合物としては、シリコンオイルが挙げられる。

好ましいシランカップリング剤としては、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）が挙げられる。

好ましいシリコンオイルとしては、25℃における粘度が50～1,000センチストークスのものが好ましく用いられる。例えばジメチルシリコンオイル、メチルフエニルシリコンオイル、 α -メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフエニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル等が好ましい。本発明の目的からして、-OH基、COOH基、-NH₂基の如き極性基を多く含有するシリコンオイルは好ましくない。

シランカップリング剤は、シリカ微粉体100重量部に対し、1～50重量部、さらに好ましく

は5～40重量部処理することが良い。

本発明におけるシリコンオイル又はシリコンワニス処理量はシリカ微粉体100重量部に対し1～35重量部、より好ましくは2～30重量部が良い。上記処理量を限定した理由は、シリコンオイル処理量が少なすぎると、シランカップリング剤処理のみと同一の結果となり耐湿性が向上せず高湿下ではシリカ微粉体が吸湿してしまい高品位のコピー画像が得られなくなる。シリコンオイル処理量が多すぎると、前述のシリカ微粉体の凝集体ができやすくなり、はなはだしくは遊離のシリコンオイルができってしまうため、現像剤に適用した場合流動性を向上することができないという問題が生じやすい。

シリコンオイル処理の方法は例えばシランカップリング剤で処理されたシリカ微粉体とシリコンオイルとをヘンシェルミキサーの混合機を用いて直接混合しても良いし、ベースとなるシリカヘシリコンオイルを噴射する方法によっても良い。あるいは、適当な溶剤にシリコンオイル

を溶解あるいは分散せしめた後、ベースのシリカ微粉体とを混合し、溶剤を除去して作成しても良い。

本発明におけるシリカ微粉体の疎水化度は、以下の方法で測定された値を用いる。本発明の測定法を参照しながら他の測定法の適用も可能である。

密栓式の200mlの分液ロートにイオン交換水100mlおよび試料0.1gを入れ、振とう機(ターブラシェーカーミキサーT2C型)で90rpmの条件で10分間振とうする。振とう後10分間静置し、シリカ粉末層と水層が分離した後、下層の水層を20～30ml採取し、10mmセルに入れ、500nmの波長でシリカ微粉体を入れていないブランクのイオン交換水を基準として透過率を測定し、その透過率の値をもってシリカの疎水化度とするものである。

本発明における疎水性シリカ微粉体の疎水化度は、90%以上(より好ましくは93%以上)を有する。疎水化度が90%未満であると、高温下

でのシリカ微粉体の水分吸着により高品位の画像が得られにくい。

これらの疎水性シリカ微粉体の適用量は絶縁性磁性トナー100重量部に対して、0.6～1.6重量部のときに効果を発揮し、特に好ましくは0.7～1.4重量部添加した際に優れた安定性を有する帯電性を示す現像剤を提供することができる。

疎水性シリカ微粉体及び絶縁性磁性トナーを少なくとも有する本発明の磁性現像剤は、窒素ガス吸着法によるBET比表面積 $1.8 \sim 3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ (好ましくは、 $1.9 \sim 3.0 \text{ m}^2/\text{g}$)を有し、 $-20 \sim -35 \mu\text{C}/\text{g}$ の摩擦帯電特性を有し、見掛け密度 $0.4 \sim 0.52 \text{ g}/\text{cm}^3$ を有し、真比重 $1.45 \sim 1.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ を有する。

摩擦帯電量が $-20 \mu\text{C}/\text{g}$ 未満であると、現像剤担持体上で現像に十分な帯電量を得られず初期から画像濃度が薄くなりやすい。 $-35 \mu\text{C}/\text{g}$ より大きいと画出しをくりかえすことで現像剤

担持体上での担持体表面近傍の現像剤の帯電量が大きくなって、担持体上の現像剤の適正な帯電を阻害する、いわゆるチャージアップ現象が生じ、徐々に画像濃度の低下を生ずる。この現像はドット潜像の現像であるデジタル潜像を現像する際に生じやすく、さらにOPC感光体を用いた低電位コントラストの反転現像方式において顕著である。

本発明の現像剤の窒素ガス吸着法によるBET比表面積が $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると現像剤担持体上で現像に十分な帯電量を得るのに時間がかかり、初期濃度が薄くカブリの多い画像となる。

BET比表面積が $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きいとスリーブとの親映力が大きくなり、現像率の低下が生じ、結果として画像濃度の低下を生じる。

本発明におけるBET比表面積の測定には、QUANTACHROME社製比表面積計オートソープ1を使用し、BET1点法により求める。

本発明の現像剤の真比重は $1.45 \sim 1.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ であり、 1.45 未満では磁界中で交

流バイアスをかけて現像する方式においてカブリを生じやすく、またライン幅が太くなり解像力が悪化する。真比重が1.8より大きいとラインカすれが生じやすく、画像濃度も低下する。

本発明の現像剤のゆるみ見掛け密度は0.4～0.52（好ましくは0.45～0.5）であり、真比重の大きさに比し、ゆるみ見掛け密度が小さいことが特徴的である。真比重とゆるみ見掛け密度から計算される空隙率は62～75%であることが好ましい。

空隙率（ ϵ_a ）は下記式で計算される。

$$\text{空隙率} = \frac{\text{真比重} - \text{見掛け密度}}{\text{真比重}} \times 100 [\%]$$

固め見掛け密度は0.8～1.0の範囲が好ましく、この際の空隙率（ ϵ_p ）は40～50%が好ましい。

ゆるみ見掛け密度の空隙率（ ϵ_a ）が62%未満であると現像器内部での攪拌によるトナーのほぐれが十分でなく、75%より大きいとトナー飛散、トナーもれを生じやすい。固め見掛け密度の

空隙率（ ϵ_p ）が40%未満であると現像器内部で現像剤づまりを生じやすく、現像剤が円滑に現像剤担持体に供給されず、白ヌケをおこしやすい。

空隙率（ ϵ_p ）が50%より大きいと、同一量の現像剤を内包するのにより大きな現像器容量が必要となり、プリンターの小型化の障害となる。

本発明の磁性現像剤のゆるみ見掛け密度は、細川ミクロン（株）製のパウダーテスタを使用して測定し、固め見掛け密度は前述の磁性体の固め見掛け密度の測定法と同様にして行う。

本発明の磁性トナーは、必要に応じて添加剤を混合してもよい。着色剤としては従来より知られている染料、顔料が使用可能であり、通常、結着樹脂100重量部に対して0.5～20重量部使用しても良い。本発明の磁性現像剤中に他の外部添加剤として、例えばステアリン酸亜鉛の如き滑剤；酸化セリウム、炭化ケイ素の如き研磨剤；酸化アルミニウムの如き流動性付与剤またはケーキング防止剤；カーボンブラック、酸化スズの如き

導電性付与剤がある。

熱ロール定着時の離型性を良くする目的で低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、カルナバワックス、サゾールワックス、パラフィンワックス等のワックス状物質を0.5～5wt%程度磁性トナーに加えることも本発明の好ましい形態の1つである。

本発明に係る静電荷像現像用磁性トナーを作製するには磁性粉及びビニル系または非ビニル系の熱可塑性樹脂、必要に応じて着色剤としての顔料又は染料、荷電制御剤、その他の添加剤等をボールミルの如き混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融、捏和又は練肉して樹脂類を互いに相溶せしめた中に顔料又は染料を分散又は溶解せしめ、冷却固化後粉碎及び厳密な分級をおこなって本発明に係るところの絶縁性磁性トナーを得ることが出来る。

さらに、所定の粒径及び粒度分布を有する絶縁

性磁性トナーと、所定量の疎水性シリカ微粉体とを混合することにより、本発明の磁性現像剤を調整することができる。

本発明の磁性トナー及び磁性現像剤の摩擦帯電量は前述したシリカ微粉体の場合とほぼ同様に行われるが、量比は異なり磁性現像剤または磁性トナー2.0gとキャリア鉄粉9.0gを精秤し、同様に測定を行う。

第1図及び第2図を参照しながら、本発明の磁性現像剤を好ましく適用し得る画像形成方法を説明する。

一次帯電器2で感光体表面を負極性に帯電し、レーザ光による露光5によりイメージスキニングによりデジタル潜像を形成し、磁性ブレード11aおよび磁石14を内包している現像スリーブ4を具備する現像器9の一分系磁性現像剤10で該潜像を反転現像する。現像部において感光ドラム1の導電性基体16と現像スリーブ4との間で、バイアス印加手段12により交互バイアス、パルスバイアス及び／又は直流バイアスが印

加されている。転写紙Pが搬送されて、転写部にくると転写帯電器3により転写紙Pの背面（感光ドラム側と反対面）から正極性の帯電をすることにより、感光ドラム表面上の負荷電性トナー像が転写紙P上へ静電転写される。感光ドラム1から分離された転写紙Pは、加熱加圧ローラ定着器7により転写紙P上のトナー画像は定着される。

転写工程後の感光ドラムに残留する一成分系現像剤は、クリーニングブレードを有するクリーニング器8で除去される。クリーニング後の感光ドラム1は、イレース露光6により除電され、再度、一次帯電器2による帯電工程から始まる工程が繰り返される。

静電像保持体（感光ドラム）は感光層15及び導電性基体16を有し、矢印方向に動く。現像剤担持体である非磁性円筒の現像スリーブ4は、現像部において静電像保持体表面と同方向に進むように回転する。非磁性円筒4の内部には、磁界発生手段である多極永久磁石（マグネットロール）14が回転しないように配されている。現像器9

内の一成分系絶縁性磁性現像剤10は非磁性円筒面上に塗布され、かつスリーブ4の表面とトナー粒子との摩擦によって、トナー粒子はマイナスのトリボ電荷が与えられる。さらに鉄製の磁性ドクターブレード11aを円筒表面に近接して（間隔 $50\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ ）、多極永久磁石の一つの磁極位置に対向して配置することにより、現像剤層の厚さを薄く（ $30\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ ）且つ均一に規制して、現像部における静電像保持体1と現像担持体4の間隙よりも薄い現像剤層を非接触となるように形成する。この円筒4の回転速度を調節することにより、スリーブ表面速度が静電像保持面の速度と実質的に等速、もしくはそれに近い速度となるようにする。磁性ドクターブレード11aとして鉄のかわりに永久磁石を用いて対向磁極を形成してもよい。現像部において現像剤担持体4と静電像保持面との間で交流バイアスまたはパルスバイアスをバイアス手段12により印加しても良い。この交流バイアスはfが $200\sim 4,000\text{Hz}$ 、Vppが $500\sim 3,000\text{V}$

であれば良い。

現像部分におけるトナー粒子の転移に際し、静電像保持面の静電的力及び交流バイアスまたはパルスバイアスの作用によってトナー粒子は静電像側に転移する。

ドクターブレード11aのかわりに、シリコンゴムの如き弾性材料で形成された弾性ブレードを用いて押圧によって現像剤層の層厚を規制し、現像剤担持体上に現像剤を塗布しても良い。

本発明の画像形成方法及び画像形成装置においては、トナー担持体として導電性カーボン及びグラファイトを含有するフェノール樹脂で被覆されているものが好ましく使用される。

本発明の画像形成方法を実施し得る電子写真装置として、上述の感光ドラムの如き静電潜像担持体や現像装置、クリーニング手段などの構成要素のうち、複数のものを装置ユニットとして一体に結合して構成し、このユニットを装置本体に対して脱自在に構成しても良い。例えば、帯電手段、現像装置およびクリーニング手段の少なくと

も1つを感光ドラムとともに一体に支持してユニットを形成し、装置本体に着脱自在の単一ユニットとし、装置本体のレールなどの案内手段を用いて着脱自在の構成にしても良い。このとき、上記の装置ユニットのほうに帯電手段および／または現像装置を伴って構成しても良い。

斯かる構成によれば、トナー担持体の表面が導電性カーボン及びグラファイトを含有するフェノール樹脂膜で覆われている為に、該表面にトナー成分が付着しにくく、長期にわたって汚染を防止または低減することができ、かつ、トナーの帯電量を適度に制御するため常に安定したトナーコート層を形成し、高濃度で鮮明な画像が長期にわたって得られる。

以下、トナー担持体を「スリーブ」、層厚規制部材を「ブレード」、潜像保持体を「ドラム」と称する。

本発明においてスリーブは、非磁性のステンレス又はアルミニウム等から成る円筒状基体の周面上を導電性カーボン及びグラファイトを含有する

フェノール樹脂によりコートしたものである。本構成中でフェノール樹脂を用いる理由は比較的トナー成分が付着しにくく、かつ摩擦帯電系列上でトナーと適度に離れた位置にあるため、トナーの帯電が高くなりすぎることにも低すぎることにもなく適当な帯電性能を有しているためである。フェノール樹脂は熱硬化性樹脂であり、一般的な熱硬化性樹脂の中では硬化の高い樹脂である。それはフェノール樹脂が熱硬化反応により密な三次元の架橋構造を形成するため、非常に硬い塗膜を形成し、他の樹脂には見られない優れた耐久性を得ることができる。従ってスリーブ塗膜を形成した際にも塗膜のキズやはがれがなく、常に安定した画質を提供することができる。フェノール樹脂には、フェノールとホルムアルデヒドよりなる純フェノール樹脂、エステルガムと純フェノール系を組合せた変性フェノール樹脂があるが、本発明にはいずれも使用できる。

本発明のスリーブの塗膜中には、導電性カーボン及びグラファイトが含有されている。該導電性

カーボン及びグラファイトは適度にスリーブ表面に凹凸を形成し、かつスリーブ被膜上に残る電荷をほどよくスリーブ基体にリークされるため、常に安定した磁性トナーコート層が得られる。金、銀、銅、鉛、スズの如き金属、酸化スズ、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化タングステンの如き金属酸化物を検討したが、導電性カーボン及びグラファイトと比較していずれも良好な特性を示さなかった。導電性カーボンとグラファイトを組合せて用いたとき最も優れた特性を示した。本発明に用いられる導電性カーボンとしてはオイルファーネス、アセチレンブラック、ケツェンブラックの如き抵抗値が $120\text{ K}\Omega/\text{cm}^2$ で加圧時に $0.5\Omega\cdot\text{cm}$ 以下のものが好ましい。本発明に用いられるグラファイトは灰色ないし黒色の光沢、滑性のある結晶鉱物で、天然物、人造品のいずれも用いることができる。

本発明に係るスリーブの塗膜中には導電性カーボン、グラファイトに加えてその他の添加物を加えても良い。たとえば塗膜表面の粗度を調節する

表面粗剤として働くもの、あるいはトナーの帯電量をコントロールする荷電制御剤等である。

該導電性カーボン及びグラファイトは、グラファイト／カーボン＝ $1/50\sim 100/1$ 、好ましくは $1/10\sim 100/1$ の混合比率で用いるのが好ましく、該混合物のフェノール樹脂に対する比率は $1/3\sim 2/1$ の範囲で用いるのが好ましい。導電カーボンとグラファイトの比率及び導電カーボン、グラファイトの混合物とフェノール樹脂の比率を上記の範囲で用いることによりスリーブ表面に適度の凹凸があり、適度な抵抗を有するトナー成分による汚染が極めて少ない高耐久性の被膜を形成することができ、常に安定したトナーコート層が得られ安定した画像濃度、画質が長期にわたって得られる。

本発明に用いられるブレードは、スリーブと一定の間隙をおいて配置される金属ブレード、あるいはスリーブ表面に弾性力で当接する弾性ブレードいずれも使用可能であるが、本発明には弾性ブレードが好ましく用いられる。

弾性ブレードとしては、シリコンゴム、NBRの如きゴム弾性体；ポリエチレンテレフタレート等の如き合成樹脂弾性体；ステンレス、鋼の如き金属弾性体が使用できる。その上辺部側である基部は現像剤容器側に固定保持させ、下辺部側をブレードの弾性に抗して現像スリーブの順方向あるいは逆方向にたわめ状態にしてブレード内面側（逆方向の場合には外面側）をスリーブ表面に適度の弾性押圧をもって当接させる。画像形成装置の例を第3図、第4図、第5図及び第6図に概略的に示す。この様な装置によると、環境の変動に対してもより安定に得く、緻密なトナー層が得られる。その理由は必ずしも明確ではないが、通常用いられる金属製のブレードをスリーブからある間隙を隔ててとり付けた装置と比較してトナー粒子が弾性ブレードによってスリーブ表面と強制的に摩擦されるためトナーの環境変化による挙動の変化に関係なく常に同じ状態で帯電がおこなわれるためと推測される。

第3図、第4図を 照しながら、本発明の画像

形成方法及び画像形成装置を説明する。一次帯電器2で感光体表面15を負極性に帯電し、レーザー光5による露光によりイメージスキニングしてデジタル潜像を形成し、弾性ブレード11b及び磁石14を内包している表面を導電性カーボン及びグラファイトを含有するフェノール樹脂膜で覆った現像スリーブ4を具備する現像器の一成分磁性トナー10で該潜像を現像する。現像部において、感光ドラム1の導電性基体16、現像スリーブ4との間でバイアス印加手段12により、交番電界及び／又は直流バイアスが印加されている。転写紙Pが搬送されて、転写部にくると転写帯電器3により、転写紙の背面（感光ドラム側と反対面）から正極性の帯電をすることにより感光ドラム表面上の負荷電性トナー像が転写紙上へ静電転写される。感光ドラム1から分離された転写紙は加熱加圧ローラ定着器7により転写紙P上のトナー画像は定着される。

転写工程後の感光ドラムに残留する一成分系現像剤は、クリーニングブレードを有するクリーニ

ング器8で除去される。クリーニング後の感光ドラム1は、イレース露光6により除電され、再度、一次帯電器2による帯電工程から始まる工程が繰り返される。

静電像保持体（感光ドラム）は感光層15及び導電性基体16を有し、矢印方向に動く。現像剤担持体である非磁性円筒の現像スリーブ4は、現像部において静電像保持体表面と同方向に進むように回転する。非磁性円筒4の内部には、磁界発生手段である多極永久磁石（マグネットロール）14が回転しないように配されている。現像器9内の一成分系絶縁性現像剤は、弾性ブレード11bによって現像スリーブ表面上に薄く塗布され、その摩擦によりトナー粒子は電荷を与えられる。

現像部において現像剤担持体4と静電像保持面との間で交番電界をかける。この交流バイアスはfが200～4,000Hz、Vppが500～3,000Vであれば良い。

現像部分におけるトナー粒子の転移に際し、静

電像保持面の静電的及び交流バイアスの作用によってトナー粒子は静電像側に転移する。トナー容器内にはトナー容器内攪拌手段13を備えていることが好ましく、トナー容器9のトナー10を積極的に現像スリーブ近傍へ送ることによってトナー切れ寸前まで均一なトナー層を形成させるのに有効である。

（以下余白）

[実施例]

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

これらは本発明のみに限定するものではない。

以下の配合における部数はすべて重量部である。

実施例1

グラファイト （日本黒鉛製csp.平均粒径5.0 μm）	9部
導電性カーボン （コロンビアンケミカルカンパニー製 コンダクテクス CONDUCTEX 900）	1部
フェノール樹脂	10部
イソプロピルアルコール	80部

を混合し、サンドミルにて分散し、スプレー法にて20φのスリーブ用アルミ製円筒周面上に膜厚6 μmの表面塗膜を形成した。この表面を被覆したスリーブをスリーブAとし、これに当接するゴム製の弾性ブレード（ブレードA）を供えた第6図に示す現像装置を作製した。

一方、負帯電性絶縁性磁性トナーは下記のように

に作製した。

タップ密度 1.0 g/cm^3 、アマニ油吸油量 25 ml/100 g 及び BET 比表面積 $7 \text{ m}^2/\text{g}$ を有する球状磁性体 (平均粒径 0.22μ) を、フレッドミルを用いて磁性粒子の凝集体を解砕するために解砕処理し、固め見掛 (タップ) 密度 1.7 g/cm^3 、アマニ油吸油量 17 ml/100 g 及び BET 比表面積 $7 \text{ m}^2/\text{g}$ を有する球状磁性体を調製した。調製された球状磁性体は、飽和磁化 (σ_s) が 85 emu/g であり、残留磁化 (σ_r) が 5 emu/g であり、 σ_r/σ_s が 0.06 であり、保磁力 (H_c) が 56 エルステッド (Oe) であった。

解砕処理された上記球状磁性体	110部
架橋スチレン-アクリル酸ブチル共重合体 (共重合重量比 8:2; 重量平均分子量 250,000)	100部
低分子量ポリプロピレン	3部
モノアゾ染料のクロム錯体 (負帯電性制御剤)	2.0部

上記混合物を、 130°C に加熱された 2 軸エク

ン及びシリコンオイルで疎水化処理されている $-240 \mu\text{c/g}$ の負帯電性疎水性シリカ 1.2 部とをヘンシェルミキサーで混合し、混合後に 100 メッシュ (ティラーメッシュ) のフルイを通し、現像剤①を得た。現像剤②の摩擦帯電量は $-30.3 \mu\text{c/g}$ であり、ゆるみ見掛密度は 0.48 g/cm^3 、固め見掛け密度は 0.90 g/cm^3 、真密度は 1.72 g/cm^3 、ゆるみ見掛け密度と真密度から計算される空隙率 (ϵ_a) は 72% であった。

前述の現像装置を組み立て改造したカートリッジを有するキャノン製レーザービームプリンタ LBP-8AJ1 を 4 枚/分 (A4 タテ) のスピードに改造し、積層型の有機光導電体 (OPC) 感光ドラム表面に -700 V の一次帯電をおこない、レーザー光の露光部における電位を -100 V としてデジタル潜像を形成し、直流バイアス -500 V 、交流バイアス (1800 Hz 、ピークトウピーク 1600 V) を印加して反転現像法により常温常湿 (25°C 、 $60\% \text{ RH}$) において、連続

ストルーダで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉砕し、粗粉砕物をジェットミルで微粉砕し、得られた微粉砕粉を固定型風力分級機で分級して分級粉を生成した。さらに、得られた分級粉をコアンダ効果を利用した多分割分級装置 (日鉄鉱業社製ニルボジェット分級機) で超微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除去して体積平均粒径 $5.0 \mu\text{m}$ の黒色微粉体 (磁性トナー) を得た。得られた黒色微粉体は、鉄粉キャリアと混合した後にトリボ電荷を測定した処、 $-18 \mu\text{c/g}$ の値を有していた。さらに、得られた黒色磁性微粉体である磁性トナーは、残留磁化 (σ_r) 2.7 emu/g 、飽和磁化 σ_s 39 emu/g 及び抗磁力 (H_c) 52 エルステッドを有していた。

得られた負帯電性の磁性トナーを前述の如く 100μ のアバチャーを具備するコールターカウンタ T A II 型を用いて測定したデータを下記第 1 表に示す。

該磁性トナー 100 部と、ジメチルクロロシラ

モードで 1,000 枚の画出しを行った。その結果を第 3 表に示した。第 3 表中の D_{max} は一辺 5 mm のベタ黒正方形の濃度、微小ドット再現性は、第 10 図に示すような、正方形の一辺が $X=80 \mu\text{m}$ または $X=50 \mu\text{m}$ のチェッカー模様を現像した画像の再現性を光学顕微鏡 (100 倍) により画像の鮮鋭さ、非画像部へのとびちりに着目して観察し、評価したものである。

この評価基準は下記のとおりである。

- … 欠損 2 個以下
- △ … 欠損 3～5 個
- △ … 欠損 6～10 個
- × … 欠損 10 個以上

表 3 から明らかなように、高濃度で、微小ドット再現性に優れた画像が 1,000 枚まで安定して得られ、また、1,000 枚画出し後のスリーブ上のトナーコート量は各環境とも 1.2 mg/cm^2 程度で、初期とほとんど変化がなかった。

以下の実施例、及び比較例で使用するトナーの

粒度分布及び現像剤の物性を表1、表2に、評価結果を表3にまとめて示す。

本実施例で用いた多分割分級機及び該分級機による分級工程について第8図及び第9図を参照しながら説明する。多分割分級機40は、第8図及び第9図において、側壁は52、54で示される形状を有し、下部壁は55で示される形状を有し、側壁53と下部壁55には夫々ナイフエッジ型の分級エッジ47、48を具備し、この分級エッジ47、48により、分級ゾーンは3分画されている。側壁52下の部分に分級室に開口する原料供給ノズル46を設け、該ノズルの底部接線の延長方向に対して下方に折り曲げて長楕円弧を描いたコアンダブロック56を設ける。分級室上部壁57は、分級室下部方向にナイフエッジ型の入気エッジ49を具備し、更に分級室上部には分級室に開口する入気管44、45を設けてある。又、入気管44、45にはダンバの如き第1、第2気体導入調節手段50、51及び静圧計58、59を設けてある。分級室底面にはそれ

ぞれの分画域に対応させて、室内に開口する排出口を有する排出管41、42、43を設けてある。分級粉は供給ノズル46から分級領域に減圧導入され、コアンダ効果によりコアンダブロック56のコアンダ効果による作用と、その際流入する高速エアの作用とにより渦曲線60を描いて移動し、粗粉41、所定の体積平均粒径及び粒度分布を有する黒色微粉体42及び超微粉43に分級された。

実施例2

実施例1の疎水性シリカの量を1.6部に変えた現像剤②を使用する以外は実施例1と同様にして評価したところ、実施例1と同様の良好な結果が得られた。結果を表3に示す。

実施例3

実施例1と同様にして作製した体積平均径 $5.8\mu\text{m}$ 、第2表に示すような粒度分布を有するトナーBを用いる以外は実施例1と同様にして現像剤③を作製し評価したところ、実施例1同様の良い結果が得られた。結果を表3に示す。

比較例1

実施例1で用いた球状磁性体の代わりにタップ密度 $0.4\text{g}/\text{cm}^3$ 、アマニ油吸油量 $34\text{m}\ell/100\text{g}$ 及びBET比表面積 $7\text{m}^2/\text{g}$ を有する立方晶系磁性粒子を主成分とする未解砕処理の磁性体を用いたCの粒度分布を有するトナーとする以外は実施例1と同様にして作製した現像剤④を用いて評価を行ったところ、表3のように画像濃度が若干低かった。

比較例2

実施例1で用いた疎水性シリカの代わりに、未処理のシリカを用いて作製した現像剤⑤を用いる以外は実施例1と同様にして評価したところ、表3に示すように画像濃度が低く、カブリが多かった。また、微小ドットの再現性も劣っていた。

比較例3

実施例1の球状磁性体量を60部に変え、実施例1と同様にして作製し、体積平均粒径 $11.4\mu\text{m}$ 、第2表に示すような粒度分布を有するト

ナーDを用いる他は実施例1と同様にして現像剤⑥を作製し評価したところ、微小ドットの再現性が悪く、とびちりが多かった。結果を表3に示す。

実施例4

磁性トナーとして表2のEの粒度分布をもつ体積平均粒径 $5.5\mu\text{m}$ のものを用いて作製した現像剤⑦を使用する以外は実施例1と同様に行った。

該現像剤⑦の物性を表2に示し、プリンター面出し試験の結果を表3に示す。

また、とびちりは顕微鏡で50倍視野下で評価した評価基準を第12図(O)、第13図(Δ)及び第14図(X)に示す。

結果を表7に示す。

実施例5

タップ密度 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 、アマニ油吸油量 $20\text{m}\ell/100\text{g}$ 及びBET比表面積 $6\text{m}^2/\text{g}$ を有する球状磁性体平均粒径 $0.29\mu\text{m}$ を解砕処理して、タップ密度 $1.85\text{g}/\text{cm}^3$ 、ア

マニ油吸油量 $14 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 及び BET 比表面積 $5.9 \text{ m}^2 / \text{g}$ を有する球状磁性体 (平均粒径 $0.27 \mu\text{m}$) を調製した。

該球状磁性体 90 部を使用し、表 1 の F の粒度分布をもつ体積平均粒径 $5.7 \mu\text{m}$ の磁性トナーとする以外は実施例 1 と同様に現像剤 ④ を作製し評価を行った。該磁性現像剤 ④ の物性を表 2 に示し、プリンター試験の結果を表 3 に示す。

実施例 6

タップ密度 $0.9 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、アamani油吸油量 $25 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 及び BET 比表面積 $7 \text{ m}^2 / \text{g}$ を有する未解砕処理の球状磁性体をトナーの磁性体として使用することを除いて、実施例 1 と同様に、表の G の粒度分布を有する磁性トナー及び現像剤 ④ を調製し、実施例 1 と同様にして画出し試験をおこなった。

該磁性現像剤 ④ の物性を表 2 に示しプリンター試験の結果を表 3 に示す。

比較例 4

球状マグネタイトの量を 60 部とし、表の H の

粒度分布を有する磁性トナーとする以外は実施例 1 と同様にして現像剤 ④ を作製し評価を行ったが、初期からカブリが目立った。

該磁性現像剤 ④ の物性を表 2 に示し、プリンター試験の結果を表 3 に示す。

比較例 5

表の I の粒度分布をもつ平均粒径 $4.0 \mu\text{m}$ の磁性トナーとし、疎水性シリカの量を 2.0 部とする以外は実施例 1 と同様に行ったが 1000 枚画出し後現像剤の飛散による機内汚れが目立った。

該磁性現像剤 ④ の物性を表 2 に示し、プリンター試験の結果を表 3 に示す。

(以下余白)

表 1

	トナーの粒度分布			
	$\leq 5 \mu\text{m}$ の粒子 個数%	$\geq 12.7 \mu\text{m}$ の粒子 体積%	$5.35 \sim 10.08 \mu\text{m}$ の粒子 個数%	$\leq 5 \mu\text{m}$ 以下の 粒子 個数%/体積%
トナー A	55.3	0	20.2	5.0 2.2
B	45.0	0	40.3	5.8 3.0
C	59.3	0	15.0	4.8 2.0
D	8.2	10.0	48.0	11.4 20.9
E	55.4	0	19.5	5.5 2.3
F	50.8	0	30.5	5.7 2.8
G	54.7	0	25.0	5.5 2.3
H	56.2	0	18.4	5.3 2.1
I	91.0	0	4.8	4.0 1.2

表 2

	磨粉 帯電量 [$\mu\text{C/g}$]	BET 比表面積 [m^2/g]	ゆるみ 見出し密度 [g/cm^3]	固め 見出し密度 [g/cm^3]	真比重 [g/cm^3]	空率率% (ゆるみ時)	磁性ト ナーの 磁性体	シリカ
現像剤 ①	-30.3	3.1	0.48	0.93	1.72	72	球状	疎水性
現像剤 ②	-32.1	3.3	0.47	0.94	1.72	73	球状	疎水性
現像剤 ③	-29.8	3.0	0.48	0.93	1.72	72	球状	疎水性
比較現像剤 ④	-29.5	3.0	0.48	0.93	1.72	72	立方晶	疎水性
比較現像剤 ⑤	-18.0	3.0	0.48	0.93	1.72	72	球状	疎水性
比較現像剤 ⑥	-20.0	1.6	0.53	0.77	1.43	63	球状	疎水性
現像剤 ⑦	-33.4	3.1	0.47	0.93	1.72	73	球状	疎水性
現像剤 ⑧	-28.9	2.9	0.47	0.89	1.60	71	球状	疎水性
現像剤 ⑨	-25.1	3.0	0.48	0.92	1.72	72	球状	疎水性
比較現像剤 ⑩	-38.3	3.1	0.45	0.77	1.44	69	球状	疎水性
比較現像剤 ⑪	-39.0	4.1	0.40	0.95	1.72	77	球状	疎水性

〔発明の効果〕

上記の粒度分布を有し、球状磁性体を所定量含有する絶縁性磁性トナー及び疎水性シリカ微粉体を有する本発明の磁性現像剤は、感光体上に形成された潜像の細線に至るまで、忠実に再現する性能が改良され、網点およびデジタルのようなドット潜像の再現に優れ、階調性及び解像性にすぐれている。さらに、プリントアウトを続けた場合でも高画質を保持し、かつ、高濃度の画像の場合でも、従来の一成分系磁性現像剤より少ない現像剤消費量で良好な現像をおこなうことが可能であり、経済性および、プリンター本体の小型化に利点を有するものである。

特に、本発明の磁性現像剤は、負帯電の有機光導電体上に形成された微小スポットのデジタル静電潜像を反転現像方法で顕像化し、静電転写によってトナー画像を普通紙またはOHP用プラスチックシートの如き転写材へ転写し、定着する画像形成方法に好ましく使用される。

4. 図面の簡単な説明

表 3

現像剤 No.	初 期				1,000 枚 後			その他の画質	
	Dmax	ドット再現性		とび ちり	Dmax	ドット再現性			とび ちり
		80 μ	50 μ			80 μ	50 μ		
実施例 1	①	1.4	○	○	○	1.4	○	○	—
実施例 2	②	1.4	○	○	○	1.4	○	○	—
実施例 3	③	1.4	○	○	○	1.4	○	○	—
実施例 4	④	1.4	○	○	○	1.4	○	○	—
実施例 5	⑤	1.4	○	○	○	1.4	○	○	—
実施例 6	⑥	1.2	○	○	○	1.2	○	△	—
比較例 1	⑦	1.0	○	○	○	1.0	○	△	—
比較例 2	⑧	1.1	○	○	△	1.1	○	△	カブリ多い
比較例 3	⑨	1.4	△	×	×	1.4	△	×	—
比較例 4	⑩	1.5	○	○	×	1.4	○	×	カブリ多い
比較例 5	⑪	1.4	○	○	×	1.0	○	×	カブリ多い クリーニング 不良発生

第1図、第3図及び第5図は本発明の磁性現像剤を好ましく適用可能な画像形成装置の概略的説明図であり、第2図、第4図及び第6図は第1図、第3図及び第5図に示す装置の現像部のそれぞれの拡大図である。

第7図は本発明に係る疎水性シリカまたは現像剤の帯電量測定装置の略図である。

第8図及び第9図は実施例で磁性トナーの分級に使用した多分割分級機の概略的説明図である。

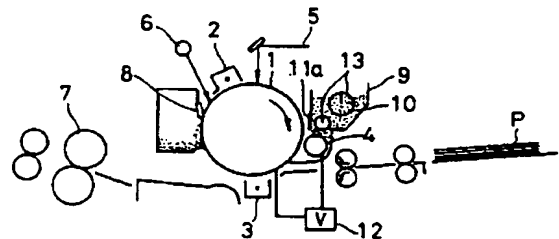
第10図は実施例及び比較例でドットの再現性試験に用いた画像パターンを示す部分図である。

第11図は本発明に係る磁性トナーの5 μ m以下の粒子の全トナー粒子中の含有比率の範囲を示す図である。

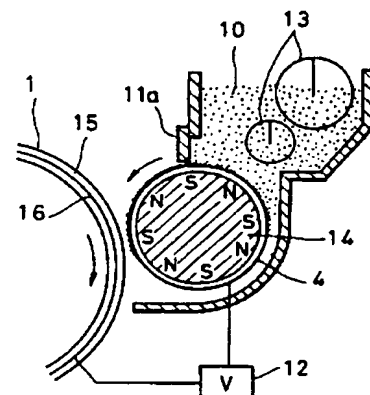
第12図、第13図及び第14図はとびちりのランク○、△及び×を示す図である。

出願人 キヤノン株式会社
代理人 豊田 雄
 渡辺 敬介

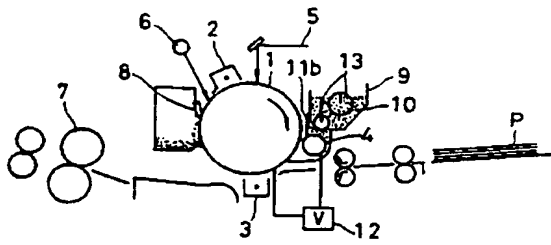
第1図



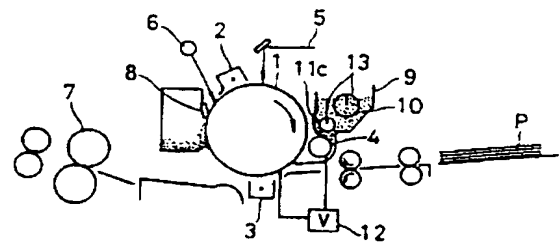
第2図



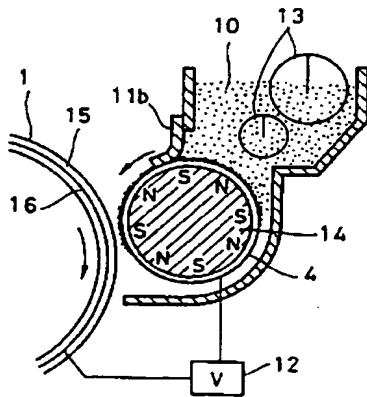
第3図



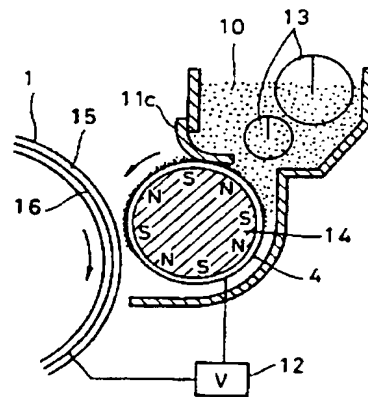
第5図



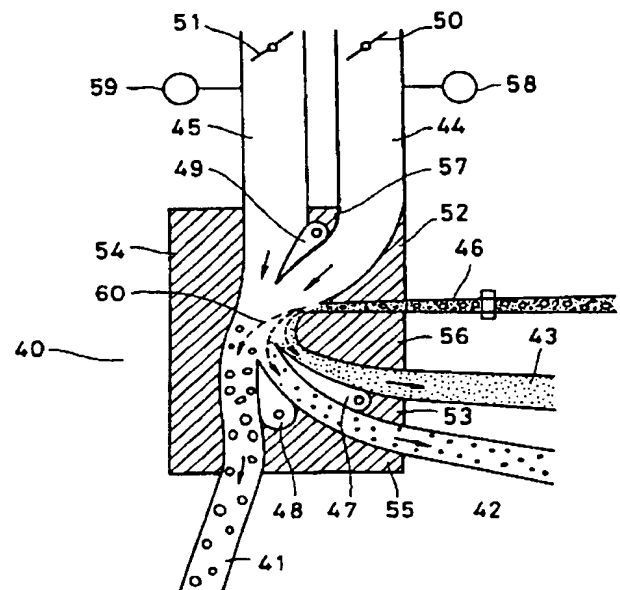
第4図



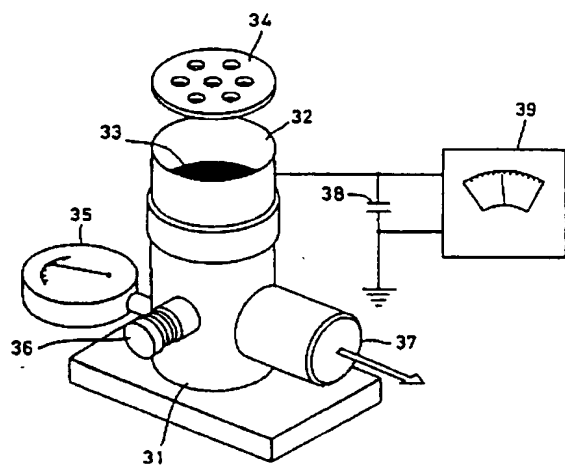
第6図



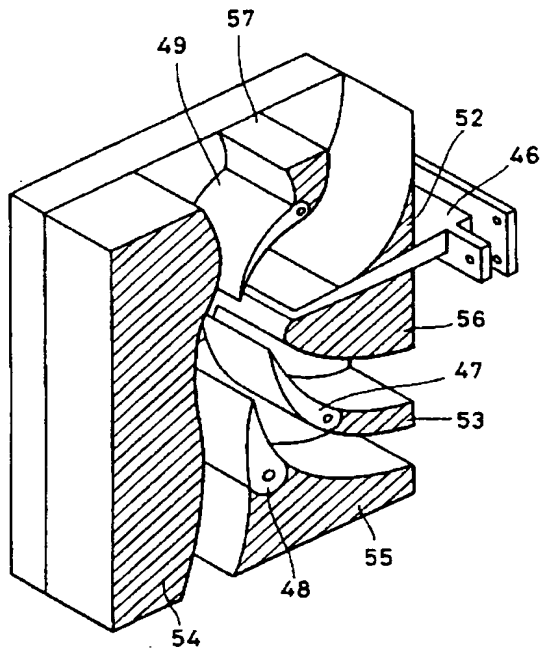
第8図



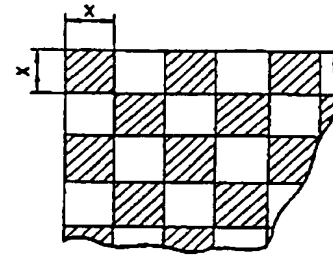
第7図



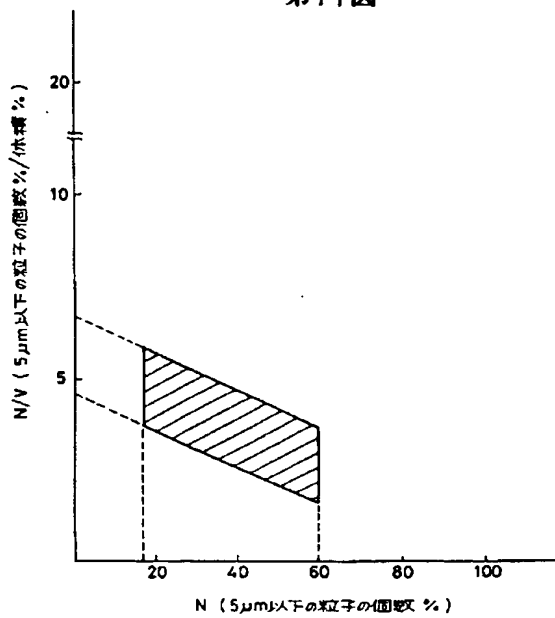
第9図



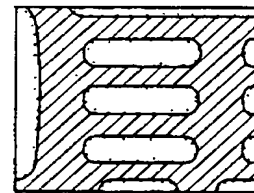
第10図



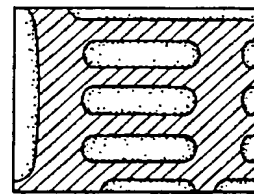
第11図



第12図



第13図



第14図

